

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-253952  
(P2002-253952A)

(43) 公開日 平成14年9月10日 (2002.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H 4 F 0 7 3
19/24		19/24	Z 4 G 0 7 5
C 0 8 J 7/00	C F D	C 0 8 J 7/00	C F D Z
	3 0 6		3 0 6
H 0 5 H 1/24		H 0 5 H 1/24	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-53635(P2001-53635)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(71) 出願人 000206473  
大倉工業株式会社  
香川県丸亀市中津町1515番地  
(72) 発明者 鯉沼 秀巨  
東京都杉並区荻窪3-47-8  
(72) 発明者 鹿間 共一  
香川県高松市勅使町355番地 高松工業高  
等専門学校電気工学科内  
(72) 発明者 須崎 嘉文  
香川県高松市林町2217-20 香川大学工学  
部材料創造工学科内

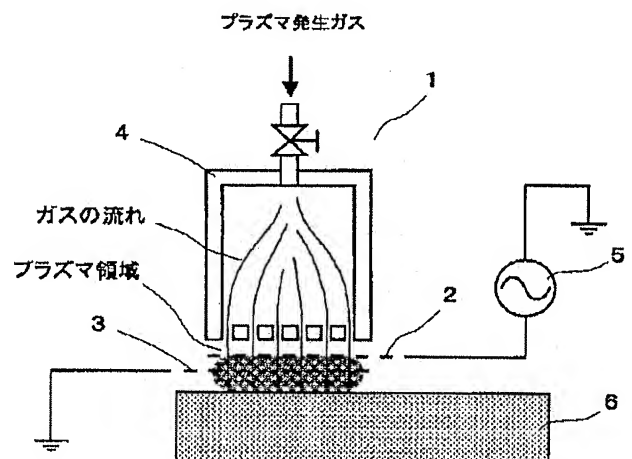
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ表面処理方法及び装置

(57) 【要約】

【目的】 嵩高く且つ広い面積を有する基材表面の表面改質やコーティングを大気圧付近の圧力で効率的に行なうことができる連続プラズマ処理方法、ならびにそのための装置を提供すること。

【構成】 一定の間隔を以て対向する一対の多孔板電極から構成される対向電極間に、電圧を印加しつつ、プラズマ処理ガスを概ね大気圧下で、前記対向電極の一方の電極側からそれぞれの電極に設けられた孔を通じ他方の電極側に噴出するように供給し、前記対向電極間に形成される放電空間を通過しプラズマ励起した前記プラズマ処理ガスを前期対向電極に対向して設置した被処理物表面に噴きつけ処理することを特徴とするプラズマ処理方法。ならびに、そのための装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガス透過孔を有する A 電極、及び B 電極から構成され、一定の間隔を以て対向する対向電極間に、電圧を印加しつつ、プラズマ処理ガスを概ね大気圧下で、A 電極側から A 電極、及び B 電極にそれぞれ設けられたガス透過孔を通じ B 電極の外側に噴出するように供給し、プラズマ処理ガスを対向電極間に形成されるグロー放電空間を通過させることによりプラズマ励起させ、励起したプラズマ処理ガスを B 電極の A 電極側と反対側に配置した被処理物表面に噴きつけることを特徴とするプラズマ表面処理方法。

【請求項 2】 A 電極がプラズマ処理ガスの供給機能を有することを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ表面処理方法。

【請求項 3】 B 電極と被処理物との間にバイアス電圧を印加することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプラズマ表面処理方法。

【請求項 4】 ・ガス透過孔を有する A 電極、及び B 電極から構成され、一定の間隔を以て対向する対向電極、  
・対向電極間にグロー放電プラズマを発生させるための電圧印加装置、  
・プラズマ処理ガスを概ね大気圧下で、A 電極側から A 電極、及び B 電極にそれぞれ設けられたガス透過孔を通じ B 電極の外側に噴出するように供給するためのガス供給装置、から少なくとも構成されることを特徴とするプラズマ表面処理装置。

【請求項 5】 A 電極がプラズマ処理ガスの供給機能を有することを特徴とする請求項 4 に記載のプラズマ表面処理装置。

【請求項 6】 B 電極と被処理物との間にバイアス電圧を印加できる機能を有することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のプラズマ表面処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、嵩高く且つ広い面積を有する基材表面の表面改質やコーティングを大気圧付近の圧力で効率的に行なう大気圧低温プラズマ表面処理方法及びその装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、大気圧下で低温のグロー放電プラズマを発生させる技術が開発され、様々な用途で利用されている。この技術は、一定の間隔を以て対向する高压電極と接地電極間に形成される放電部に、ヘリウムのようなプラズマ発生用ガスを大気圧もしくは大気圧近傍圧力下で導入すると共に、前記電極間に高周波交流電圧や直流パルス電圧を印可することにより前記放電部にグロー放電プラズマを発生させるものである。このような大気圧グロー放電プラズマを用いて表面改質や薄膜形成等の表面処理を行なう方法は、従来行われてきた真空中でのプラズマ処理と比べ、低圧雰囲気形成や圧力制御用

の装備を必要としないことから処理コストが小さくてすむ。しかも、低温での処理が可能のため、プラスチックフィルムのような低融点の被処理物にも適用可能であるといった特徴を有する。

【0003】フィルムやシートのような比較的厚みの薄い基材の処理を、大気圧グロー放電プラズマを用いて行う場合、一定の間隔を以て対向する高压電極と接地電極間をプラズマ放電部とし、該電極間に被処理物を配置する方法が知られている。例えば、特開平 11-244689 公報には、円筒状のロール電極と曲面電極とを略等間隔で対峙された面間をプラズマ放電空間とし、被処理物であるシート状基材をロール電極の放電面に密着させつつロール電極の回転により基材を搬送することで連続処理する方法が開示されている。このように電極間に実質的に被処理物を配置する方法は、プラズマ放電領域を広く取れるため大面積の連続処理を行う場合有利である。しかしながら、被処理物の形状や大きさに制限があり、また、放電プラズマ中に、即ち電極と電極との間に被処理物を配置した場合、放電プラズマに影響を与える上、被処理物が大きいと放電電圧が高くなり放電しにくくなるなど放電条件にも制約があった。

【0004】一方、高压電極と接地電極を一定の間隔を以て対向させ放電空間を形成した放電部にプラズマ発生ガスを圧送し、プラズマ励起して放電部外に噴射して対向する被処理物表面に噴出することにより前記被処理物表面を処理する方法、即ちプラズマ噴き出し処理法も知られている。例えば、特開平 3-219082 公報には、高压電極を中心に接地電極を円筒状に対向配置して電極間に放電空間を設けた円筒状放電部にガス導入管を同軸配置したトーチ型プラズマ噴き出し装置及び、箱状の放電部の閉塞上部一端に二重管構造のガス供給管を、上部他端に排気管を接続し、開放下端側に、細板状の電極平面にガラス等の誘電体を積層した一对の高压電極及び接地電極を、絶縁材セパレータを介して複数対向配置して放電空間を形成している直線プラズマ噴き出し装置について開示している。大気圧に保たれている放電空間内に反応ガスが導入され、高压電極と接地電極間に所要の電圧を印加することにより、グロー放電が起こり反応ガスのプラズマ励起が発生して、高压電極と接地電極に対向させて配置した被処理物表面を処理することができる。

【0005】さらに、特開平 11-269286 公報には前記直線プラズマ噴き出し装置の欠点を改良した装置が開示されている。即ち、高压電極が中実帯板状に形成されているとともに、この帯板状高压電極の厚み方向の両側にそれぞれ絶縁体を挟んで上記接地電極が対向配置され、上記帯板状高压電極の中実内部にはその長手方向に沿わせて上記反応ガスの供給通路が形成されているとともに、該帯板状高压電極の幅方向一端側の表裏両面にはそれぞれ、上記反応ガス供給通路に連通接続する複数

個のスリット状ガス噴き出し穴が上記長手方向に沿って断片的に、かつ、表裏互い違いに配置して形成されており、これら表裏複数個のスリット状ガス噴き出し穴により構成される上記噴き出し部からプラズマ励起ガス流を被処理物表面に対して略直線状に噴出可能な装置が開示されている。このようなプラズマ噴き出し処理法は被処理物の形状には左右されず高いものや複雑な形状にも対応できる。しかしながら、この方法は原理的に点状か線状のプラズマ噴き出ししかできないことから、大面積を処理する必要がある場合には、噴き出しトーチを複数台並べて用いたり、処理速度を低く抑えなければならないという問題があった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の不都合を解消すべく提案されたものである。すなわち、本発明は、嵩高く且つ広い面積を有する基材表面の表面改質やコーティングを大気圧付近の圧力で連続に、効率的に行なうことができるプラズマ表面処理方法、ならびにそのための装置を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った。その結果、一定の間隔を以て対向する多孔板からなる一対のA電極、B電極から構成される対向電極間に、電圧を印加しつつ、プラズマ処理ガスを概ね大気圧下で、A電極側からそれぞれのA電極、B電極に設けられた孔を通じ電極B側に噴出すように供給し、プラズマ処理ガスを対向電極間に形成される放電空間を通過させることにより励起させ、励起したプラズマ処理ガスをB電極のA電極側と反対側に対向して配置した被処理物表面に噴きつけることによって上記課題が解決できることを見だし本発明に至った。また、一定の間隔を以て対向する多孔板からなる一対のA電極、電極Bからなる対向電極を構成要素の一つとするプラズマ表面処理装置によって上記課題が解決できることを見だし本発明に至った。すなわち本発明によれば、ガス透過孔を有するA電極、及びB電極から構成され、一定の間隔を以て対向する対向電極間に、電圧を印加しつつ、プラズマ処理ガスを概ね大気圧下で、A電極側からA電極、及びB電極にそれぞれ設けられたガス透過孔を通じB電極の外側に噴出すように供給し、プラズマ処理ガスを対向電極間に形成されるグロー放電空間を通過させることによりプラズマ励起させ、励起したプラズマ処理ガスをB電極のA電極側と反対側に配置した被処理物表面に噴きつけることを特徴とするプラズマ表面処理方法が提供される。

【0008】また、A電極がプラズマ処理ガスの供給機能を有することを特徴とする上記のプラズマ表面処理方法が提供される。

【0009】また、より好ましくは、B電極と被処理物

との間にバイアス電圧を印加することを特徴とする上記いずれかのプラズマ表面処理方法が提供される。

#### 【0010】さらに、

- ・ガス透過孔を有するA電極、及びB電極から構成され、一定の間隔を以て対向する対向電極、
- ・対向電極間にグロー放電プラズマを発生させるための電圧印加装置、
- ・プラズマ処理ガスを概ね大気圧下で、A電極側からA電極、及びB電極にそれぞれ設けられたガス透過孔を通じB電極の外側に噴出すように供給するためのガス供給装置、から少なくとも構成されることを特徴とするプラズマ表面処理装置が提供される。

【0011】また、A電極がプラズマ処理ガスの供給機能を有することを特徴とする上記のプラズマ表面処理装置が提供される。

【0012】また、より好ましくは、B電極と被処理物との間にバイアス電圧を印加できる機能を有することを特徴とする上記いずれかのプラズマ表面処理装置が提供される。

#### 20 【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、ガス透過孔を有するA電極、B電極から構成され、一定の間隔を以て対向する対向電極間に、電圧を印加しつつ、プラズマ処理ガスを概ね大気圧下で、A電極側からA電極、及びB電極にそれぞれ設けられたガス透過孔を通じB電極の外側に噴出すように供給し、プラズマ処理ガスを対向電極間に形成される放電空間を通過させることによりプラズマ励起させ、励起したプラズマ処理ガスをB電極のA電極側と反対側に配置した被処理物表面に噴きつけることを骨子とするものである。このようにすることで、多数の噴き出しトーチを並べて用いたり、処理速度を低く抑えなければならないという問題がなく、しかも被処理物の形状には左右されず高いものや複雑な形状のものの処理を行なうことができる。以下本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明においてプラズマ放電処理が可能な被処理物の形状は特に限定されない。また、その素材も特に限定されず、例えば、樹脂、金属、紙、布、不織布等であっても構わない。これらのうち樹脂としては、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、反応硬化物等が挙げられる。樹脂の具体例としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ナイロン6やナイロン12等のポリアミド系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニール、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。さらに、複数の樹脂をブレンドしたものであっても複合したものの、あるいは樹脂以外の素材と複合したものであってもよい。

【0015】本発明で使用するプラズマ表面処理のためのガスは、プラズマの発生、および表面の処理の目的

で用いられるものである。そして、主にプラズマを発生させるためのガスとしては、希ガス、窒素ガス、あるいは空気が挙げられる。そして前記したガスの中で最も好ましいのは希ガスのヘリウムであり、アルゴンも好適に用いることができる。

【0016】一方、処理効果を向上させるために上記プラズマ発生ガスに添加する処理ガスは、表面処理の目的に応じて適宜選択される。例えば、被処理物表面に撥水性を付与するためには、4 弗化エチレン、6 弗化プロピレン等のフッ化エチレン列炭化水素化合物、4 弗化メタン、6 弗化エタン等のフッ素化メタン列炭化水素化合物、またはフッ素原子を含む側鎖のついた鎖状炭化水素、あるいはフッ素化芳香族炭化水素などの官能基を有する有機化合物を用いることができる。

【0017】また、被処理物表面に親水性を付与する場合には、処理ガスとして、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基等の官能基を有する層を表面に形成させることができる有機化合物のガスやその蒸気を選択する。より具体的には、メタン、エタン、プロパン等のアルカン系化合物、エチレン、プロピレン、ブテン等のアルケン系化合物、ペンタジエン、ブタンジエン等のアルカジエン系化合物、アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン系化合物、ベンゼン、トルエン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系化合物、シクロプロパン、シクロヘキセン等のシクロアルカン系化合物、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン系化合物、メタノール、エタノール等のアルコール系化合物、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系化合物、メタナール、エタナール等のアルデヒド系化合物、トリメチルアミン、ジメチルアミン等のアミノ化合物等が挙げられる。また、他の処理ガスとして、酸素ガス、窒素酸化物ガス、硫酸化合物ガス、水素ガス、アンモニア、水蒸気等の無機ガスを用いてもよい。

【0018】さらに、処理ガスとして、Si、Ti、Sn、Zn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコラート等を用いることにより、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の金属酸化物薄膜を被処理物表面に形成させることができる。このような金属酸化物が形成された被処理物はガスバリア性、光機能性、導電性等を有するという特徴を有している。

【0019】なお、上記した処理ガスとして用いる化合物は、単独で用いてもよく、その目的によっては2種以上を併用してもよい。また、上記処理ガスとプラズマを発生させるためのガスを混合して用いる場合の混合割合は、使用するプラズマを発生させるためのガスと処理ガスの種類によって適宜決定されるが、処理ガスの濃度が10体積%を超えると、交流電圧を印可しても均一な放電プラズマの発生が難しくなることから、0.01~10体積%が好ましく、より好ましくは0.01~5体積%である。

【0020】次に、本発明のプラズマ表面処理方法及び装置を、図面を参照しつつより詳細に説明する。図1、図2及び図3は、本発明のプラズマ表面処理装置の一実施形態を示す模式断面図である。図1に示した実施形態において、プラズマ表面処理装置1は、ガス透過孔を有するA電極2と、ガス透過孔を有しA電極2と一定の間隔を以て対向するB電極3が配置されることにより対向電極が構成されている。またA電極2に近接して、均等に配置された多数のガス吹き出し孔を有するガス供給機4が配置されており、これから、プラズマ表面処理のためのプラズマ処理ガスが導入されるようになっている。図4に前記ガス供給機4のガス吹き出し面の例を示した。吹き出し孔の形状及び配置は、均一にガスが吹き出しできれば特に限定されず、例えば図4(a)のように極小さい円形の穴を多数配置したり、図4(c)や図4(d)に例示されるように巾の狭いスリット状ガス吹き出し孔を複数配置することができる。また、図4(b)に例示されるようにガス吹き出し面が金網から構成されても良いし、多孔質体や繊維集合体から構成されていても良い。これら吹き出し孔の形状に特に制限はなく、ガスの吹き出し量、A電極との距離、A電極とB電極との間隔、これら電極の形状等の諸条件に応じて適宜選択される。なお、ここにはガスの吹き出し範囲が長方形の場合を示したが特に限定されない。そしてB電極の近傍であって、A電極とは反対側に被処理物を配置することにより対向電極間に形成される放電空間を通過しプラズマ励起したプラズマ処理ガスが被処理物表面に噴きつけられ、プラズマ励起されたガス中の活性種が被処理物の表面に作用し処理がなされるのである。

【0021】対向電極を構成するA電極、及びB電極の形状は、図4に例示した前記ガス供給機4のガス吹き出し面と同じ構造のものが使用できる。ただし、ガス供給装置から供給されたガスができるだけ多く被処理物表面に到達することができ、しかも電力の供給効率の高いことからできるだけ厚みの薄いものが好ましく、図4

(b)に示すような金網状の電極が最適である。A電極、及びB電極の材質は、導電材料であれば特に限定されず、ステンレス系鋼、真鍮、炭素鋼、超鋼等の合金や、銅、アルミニウム等が挙げられ、これらを単体もしくは適宜組み合わせ使用することができる。また、非導電材料の表面を導電材料で被覆したものも用いることができる。なお、A電極、及びB電極のお互い対向する面の少なくとも一方は固体誘電体で被覆されていることが望ましい。固体誘電体の材質としては、ガラス、セラミックス、耐熱プラスチック等のものを例示することができる。また電極表面の被覆形態として、電極の金属表面を酸化することによる金属酸化物被膜の形成も好適である。

【0022】次いで図2に示した実施形態は、A電極2が前記プラズマ処理ガスの供給機能を併せ持つ形態を示

すものである。このような形態とすることで、ガス供給装置とA電極が別に設置される場合に必要とされる電氣的絶縁の工夫を実施する必要がなくなり装置を簡略化することができ好ましい。この場合のA電極（ガス供給装置）に設けられるガス吹き出し孔の形状は図4に例示したと同様の形状のものがいずれも採用可能である。また、この場合のB電極の形状も図4に示したと同様のものが採用可能であるが、図4（b）に示すような金網状の電極が最適である。

【0023】さらに、図3に示した実施形態は、B電極と被処理物との間にバイアス電圧を印加できるようになっている。このような構成となっていることにより、被処理物近傍の空間に電界が生じるようになり、A電極、及びB電極間でプラズマ励起されたプラズマ処理ガスのイオン種が加速され、被処理物表面に到達しやすくなるとともに、表面状態を改善する効果が大きくなるので好ましい。この場合、電圧印可電源はA電極に接続され、B電極は接地されなければならない。なお、A電極、B電極、及びガス供給機4のガス吹き出し面の形状は図1を用いて説明した実施形態において述べたと同じである。

【0024】電圧印加電源4から供給される電圧としてはsin波形の高周波交流電圧あるいは任意波形のパルス電圧が用いられる。パルス電圧の波形は特に限定されないが、インパルス型、方形波、あるいはこれらを変調したものが例示される。パルス電圧の極性は正負の繰り返しでも良いし、正または負のいずれかの極性側に電圧を印可する片波状の波形でも良い。本発明においてプラズマを発生させるための電圧の周波数は特に限定はされないが、1kHz～100MHzが好ましい。また、前記高周波交流電圧及びパルス電圧に直流を重畳して用いても構わない。高周波交流電圧の周波数の例としては、工業的によく用いられる13.56MHzのものを使用することができる。プラズマの発生は、電圧を電極に印加することによってなされるが、適当な電圧強度は、使用するA電極、及びB電極の材質、形状、大きさ等により変化するため、これらを考慮して適宜選定できる。電圧強度が低すぎると、プラズマを発生させることができず、反対に、電圧強度が高すぎるとプラズマがアーク放電に移行してしまう。

【0025】以上の説明では、被処理物の被処理面が平面である場合を想定して、A電極及びB電極が構成する対向電極が平行平板型を有するものとして説明したが、被処理面が曲面である場合には、対向電極の形状もその曲面形状を考慮し、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面対向平板型、同軸円筒型構造等にすることも可能である。

【0026】

【実施例】以下本発明を、実施例を用いてより詳細に説明する。

【0027】[実施例1]ここでは、第2図に概略を示したプラズマ表面処理装置を用いた。プラズマガス供給機能を有するA電極としては、B電極への対向面形状が図4（a）と概ね同様であるアルミニウム製のものを用いた。具体的には、A電極のB電極への対向面の形状は、横30mm×縦60mmで、直径1mmのガス吹き出し孔が約4mm間隔で72個設置されている。一方、B電極としてはステンレス製の金網（目開0.89mm-線径0.25mm-開口率58.3%）をA電極から1mm隔てて設置した。更に、被処理物である厚さ1mmのポリエチレンテレフタレート板（以下PET板と略す）をB電極から1mm隔てて配置した。被処理物であるPET板は搬送駆動装置によりB電極と常に同じ間隔を保ちながら一定速度で移動できる。このような装置を用いて、以下に示す操作に従い、PET板の表面に第1表に示した如く、処理速度を変えながら、親水化処理を施し、処理後のPET板表面の水に対する接触角を測定した。結果を第1表に示す。

＜操作＞まず、被処理物搬送駆動装置を稼働させてPET板を所定の移動速度で連続的に動かした。次に、A電極のガス吹き出し孔からプラズマ表面処理のためのガスとしてヘリウムを5000ml/minの流速で供給しながら、電源よりA電極と前記B電極の間に13.56MHzの高周波を印加して対向電極間にプラズマ領域を形成し、前記PET板の表面を連続的に表面処理した。

【0028】

【表1】

シートの移動速度 (m/min)	プラズマ領域中での 滞留時間 (sec)	接触角 (degree)
0.06	30	17
0.12	15	17
0.6	3	43
処理無し	—	75

【0029】表1より、PET板の移動速度を変えても、いずれも処理無しのものに比べて接触角が小さくなっており、PET板表面が連続的に親水化されたことが明らかである。処理後のPET板について処理斑を調べたところ、場所による処理効果のバラツキは全く無く、非常に均一な処理が行なえていることが確認できた。

【0030】[実施例2]ここでは、第3図に概略を示したプラズマ表面処理装置を用いた。ガス供給装置として、ガス吹き出し面形状が第4図（a）と概ね同様であるテフロン（登録商標）製のものを用いた。具体的には、ガス供給装置のガス吹き出し面は、横30mm×縦60mmで、直径1mmのガス吹き出し孔が約4mm間隔で72個設置されている。ガス供給装置の直下には、A電極、B電極を1mm間隔で対向して設置した。なお、前記A電極、B電極としてはステンレス製の金網（目開0.89mm-線径0.25mm-開口率58.3%）を用いた。被処理物である厚さ1mmのPET板に

はDC-80Vのバイアス電圧を印可したバイアス電極7を密着させた。被処理物であるPET板は搬送駆動装置によりB電極と常に同じ間隔を保ちながら一定速度で移動できる。このような装置を用いて、以下に示す操作に従い、厚さ1mmのPET板の表面に第2表に示した如く、処理速度を変えながら、親水化処理を施し、処理後のPET板表面の接触角を測定した。結果を第2表に示す。

<操作>まず、被処理物搬送駆動装置を稼動させてPET板を所定の移動速度で連続的に動かした。次に、ガス供給装置のガス吹き出し孔からプラズマ表面処理のためのガスとしてヘリウムを5000ml/minの流速で供給しながら、電源よりA電極とB電極の間に13.56MHzの高周波を印加して対向電極間にプラズマ領域を形成し、前記PET板の表面を連続的に表面処理した。

#### 【0031】

【表2】

シートの移動速度 (m/min)	プラズマ領域中での 滞留時間 (sec)	接触角 (degree)
0.06	30	17
0.12	15	17
0.6	3	29
1.2	1.5	40
処理無し	—	75

【0032】表2より、シートの移動速度を変えても、いずれも処理無しのものに比べて接触角が小さくなっており、PET板表面が連続的に親水化されたことが明らかである。また、実施例1と比較するとより短時間で同様の処理効果が得られていることが明らかである。処理後のフィルムについて処理斑を調べたところ、場所によ\*

\* 処理効果のバラツキは全く無く、非常に均一な処理が行なえていることが確認できた。

#### 【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、高く且つ広い面積を有する基材表面の表面改質やコーティングを大気圧付近の圧力で効率的に行なうことができるプラズマ表面処理方法、ならびにそのための装置が提供される。本発明のプラズマ表面処理方法及び装置は、様々な性質の薄膜を被処理物の表面に形成する上で有用であり、産業に利するところ大であるといえる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプラズマ表面処理装置の一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】本発明のプラズマ表面処理装置の一実施形態を示す模式断面図である。

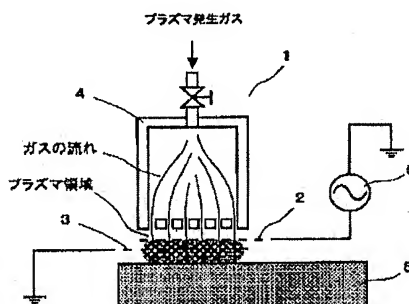
【図3】本発明のプラズマ表面処理装置の一実施形態を示す模式断面図である。

【図4】本発明のプラズマ表面処理装置におけるA電極、及びB電極に設けられるガス透過孔、ならびにガス供給装置に設けられるガス吹き出し孔の形態を示す模式図である。

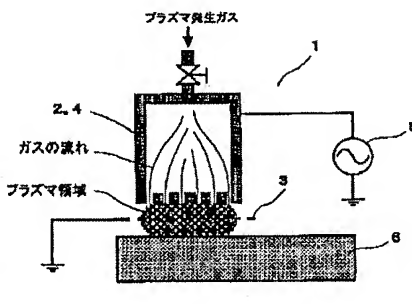
#### 【符号の説明】

1. プラズマ表面処理装置
2. A電極
3. B電極
4. ガス供給装置
5. 電源
6. 被処理物
7. バイアス電極
8. ガス吹き出し孔

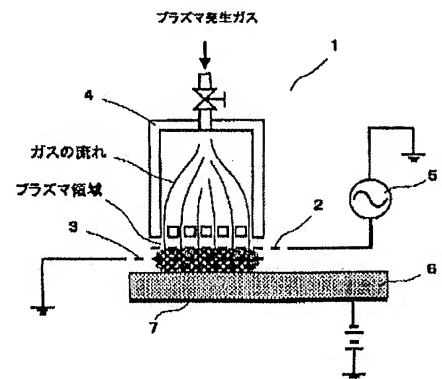
【図1】



【図2】

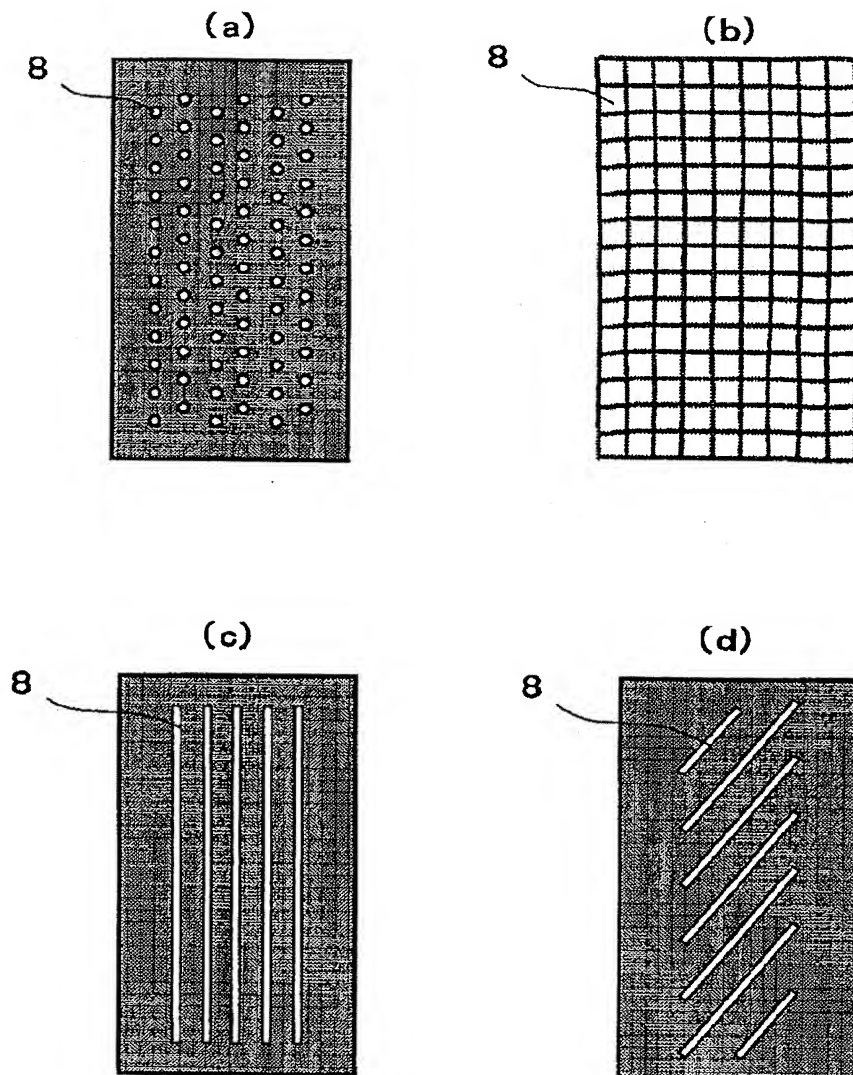


【図3】





【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
// C 0 8 L 67:00

識別記号

F I  
C 0 8 L 67:00

テーマコード(参考)

(72) 発明者 梶谷 孝啓  
香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内  
(72) 発明者 田中 治  
香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内  
(72) 発明者 丹下 善弘  
香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

(72) 発明者 松田 ▲ひで▼明  
香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

F ターム(参考) 4F073 AA01 AA04 AA17 BA07 BA08  
BA13 BA16 BA18 BA19 BA23  
BA24 BA26 BA29 BA31 BB01  
CA01 CA62 CA63 CA65 CA67  
CA68 CA70 CA71 CA72 DA05  
DA06 DA08 DA09  
4G075 AA30 BA10 BD03 CA12 CA16  
CA25 CA51 CA62 CA63 DA12  
EA01 EB01 EB42 EC02 EC21  
EE31 FA03 FA14 FA16 FB02  
FB04 FB06 FB12 FC06 FC11  
FC15



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-253952

(43)Date of publication of application : 10.09.2002

(51)Int.Cl.

B01J 19/08  
B01J 19/24  
C08J 7/00  
H05H 1/24  
// C08L 67:00

(21)Application number : 2001-053635

(71)Applicant : OKURA IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.2001

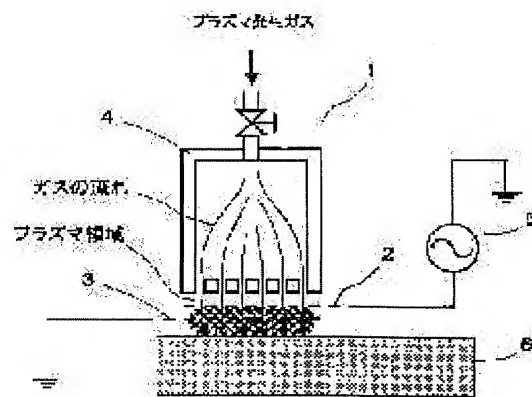
(72)Inventor : KOINUMA HIDEOMI  
SHIKAMA KYOICHI  
SUZAKI YOSHIFUMI  
KAJITANI TAKAHIRO  
TANAKA OSAMU  
TANGE YOSHIHIRO  
MATSUDA HIDEAKI

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR TREATING SURFACE WITH PLASMA

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a continuous plasma treatment method for efficiently applying surface treatment or coating to the surface of a base material which is bulky and has a wide area at pressure near atmospheric pressure, and to provide an apparatus for the same.

**SOLUTION:** The plasma treatment method by which a voltage is applied between counter electrodes which consist of a pair of perforated plate electrodes opposed at a fixed space, a plasma processing gas is supplied so as to blow it off from one electrode side of the counter electrodes to the other electrode side under approximately atmospheric pressure through the holes provided on each electrode, and the plasma processing gas which passed through a discharge space formed between the counter electrodes, and is plasma-activated is sprayed on the surface of an object to be treated placed oppositely to the counter electrodes to treat the object, is provided, and an apparatus for the plasma treatment is provided.



## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In general plasma treatment gas, impressing voltage between counterelectrodes which comprise an A electrode which has a gas permeation hole, and a B electrode, and counter by a fixed interval under atmospheric pressure, It supplies so that it may blow off from the A electrode side on the outside of B electrode through a gas permeation hole provided in A electrode and B electrode, respectively, A plasma surface treatment method spraying plasma treatment gas which carried out plasma excitation, and which was excited by passing glow discharge space formed between counterelectrodes in plasma treatment gas on the processed material surface arranged to an opposite hand the A electrode side of B electrode.

[Claim 2] The plasma surface treatment method according to claim 1, wherein A electrode has a supply function of plasma treatment gas.

[Claim 3] The plasma surface treatment method according to claim 1 or 2 impressing bias voltage between B electrode and a processed material.

[Claim 4] – In general a voltage applying device for generating glow discharge plasma between a counterelectrode which comprises an A electrode which has a gas permeation hole, and a B electrode, and counters by a fixed interval, and – counterelectrode, and – plasma treatment gas under atmospheric pressure, A gas supply device for supplying so that it may blow off from the A electrode side on the outside of B electrode through a gas permeation hole provided in A electrode and B electrode, respectively, a plasma surface treatment device characterized by a thing constituted even if small, \*\* et al.

[Claim 5] The plasma surface treatment device according to claim 4, wherein A electrode has a supply function of plasma treatment gas.

[Claim 6] The plasma surface treatment device according to claim 5 or 6 having a function in which bias voltage can be impressed between B electrode and a processed material.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the atmospheric pressure

low-temperature plasma surface treatment method which performs efficiently surface treatment of the base material surface which has a bulky and large area, and coating by the pressure near atmospheric pressure, and its device.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the art of generating low-temperature glow discharge plasma under atmospheric pressure is developed, and it is used for various uses. This art introduces gas for plasma generations like helium into the discharge section formed between the high voltage electrode which counters by a fixed interval, and an earth electrode under atmospheric pressure or the pressure near the atmospheric pressure, and. Said discharge section is made to generate glow discharge plasma by carrying out the seal of approval of high-frequency ac voltage or the DC pulse voltage to inter-electrode [ said ]. Compared with the plasma treatment under the vacuum performed conventionally, since the method of performing surface treatments, such as surface treatment and thin film forming, using such atmospheric pressure glow discharge plasma needs neither formation of low-pressure atmosphere, nor the equipment for pressure control, its cleanup cost is small and it ends. And since processing at low temperature is possible, it has the feature of being applicable also to the processed material of a low melting point like a plastic film.

[0003]When performing processing of a substrate with comparatively thin thickness like a film or a sheet using atmospheric pressure glow discharge plasma, between the high voltage electrodes and earth electrodes which counter by a fixed interval is made into a plasma discharging part, and the method of arranging a processed material to this inter-electrode one is known. For example, in a JP,11-244689,A gazette. Face-to-face [ which confronted the cylindrical roll electrode and the curved-surface electrode each other by abbreviation regular intervals ] is made into plasma discharge space, and the method of carrying out continuous processing by conveying a substrate by rotation of a roll electrode is indicated, sticking the sheet shaped based material which is a processed material to the discharging face of a roll electrode. Thus, since the method of arranging a processed material substantially to inter-electrode can take a large plasma discharge field, when performing continuous processing of a large area, it is advantageous. However, when the shape and the size of a processed material have restriction and the processed material has been arranged between in discharge plasma (i.e., an electrode and an electrode), discharge plasma is affected, and also when the processed material was large, the discharging condition [ become / discharge voltage becomes high and / difficult to discharge ] also had restrictions.

[0004]Plasma generating gas is fed to the discharge section which made the high

voltage electrode and the earth electrode counter by a fixed interval, and formed discharge space on the other hand, Plasma excitation is carried out and the method of processing said processed material surface, i.e., a plasma \*\*\*\*\* approach, is known by spouting on the processed material surface which injects and counters out of a discharge section. for example, the torch type plasma \*\*\*\*\* device which carried out coaxial arrangement of the gas introducing pipe to the cylindrical discharge section which placed-opposite-established discharge space for the earth electrode in inter-electrode cylindrical centering on the high voltage electrode at the JP,3-219082,A gazette — and, Connect the gas supply line of double pipe construction to one blockade top end of a box-like discharge section, and an exhaust pipe is connected to the top other end, It is indicating about the straight-line plasma \*\*\*\*\* device which for [ two or more pairs ] arranges the high voltage electrode and earth electrode of a couple which laminated dielectrics, such as glass, via an insulation material separator to a thin tabular electrode plane, and forms discharge space in the open lower end side. By introducing reactant gas in the discharge space currently maintained at atmospheric pressure, and impressing necessary voltage between a high voltage electrode and an earth electrode, glow discharge happens, the plasma excitation of reactant gas occurs, and the processed material surface which was made to counter a high voltage electrode and an earth electrode, and has been arranged can be processed.

[0005]The device which improved the fault of said straight-line plasma \*\*\*\*\* device is indicated by the JP,11-269286,A gazette. Namely, while the high voltage electrode is formed in inner substance batten plate shape, on both sides of an insulator, the placed opposite of the above-mentioned earth electrode is carried out to the both sides of the thickness direction of this batten-plate-shape high voltage electrode, respectively, While making the longitudinal direction meet the inside of the inner substance of the above-mentioned batten-plate-shape high voltage electrode and forming the supply path of the above-mentioned reactant gas, In rear surface both sides by the side of the crosswise end of this batten-plate-shape high voltage electrode, two or more slit shape gas \*\*\*\*\* which make free passage connection along with the above-mentioned longitudinal direction in the above-mentioned reactant gas supply path, respectively in fragments, and a rear surface — it arranges alternately, is formed and is constituted by slit shape gas \*\*\*\*\* of these rear surface plurality — the account of the upper blows off and the device which can be spouted to approximately linear shape is indicated from the part to the processed material surface in the plasma excitation gas style. A such

plasma \*\*\*\*\* approach is not influenced by the shape of a processed material, but can respond also to a bulky potato or complicated shape. However, since this method was not able to carry out the plasma \*\*\*\*\* deer of punctiform or the line theoretically, when a large area needed to be processed, it blew off and had the problem that two or more torches had to be put in order, and had to be used, or processing speed had to be stopped low.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is proposed that the inconvenience of such conventional technology should be canceled. That is, an object of this invention is to provide the plasma surface treatment method which can perform efficiently surface treatment of the base material surface which has a bulky and large area, and coating to continuation by the pressure near atmospheric pressure, and the device for it.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention persons inquired wholeheartedly in order to solve an aforementioned problem. As a result, in general plasma treatment gas, impressing voltage between counterelectrodes which comprise an A electrode of a couple which consists of a perforated plate which counters by a fixed interval, and a B electrode under atmospheric pressure, It supplies so that it may blow off from the A electrode side to the electrode B side through a hole provided in each A electrode and B electrode, By spraying the processed material surface which countered an opposite hand the A electrode side of B electrode, and has arranged plasma treatment gas which excited by passing discharge space formed between counterelectrodes in plasma treatment gas, and was excited, it found out that an aforementioned problem was solvable and resulted in this invention. With a plasma surface treatment device used as one counterelectrode of a component which consists of A electrodes of a couple which consists of a perforated plate which counters by a fixed interval, and the electrodes B, it found out that an aforementioned problem was solvable and resulted in this invention. Namely, in general plasma treatment gas, impressing voltage between counterelectrodes which comprise an A electrode which has a gas permeation hole, and a B electrode, and counter by a fixed interval according to this invention under atmospheric pressure, It supplies so that it may blow off from the A electrode side on the outside of B electrode through a gas permeation hole provided in A electrode and B electrode, respectively, By passing glow discharge space formed between counterelectrodes in plasma treatment gas, plasma excitation is carried out and a plasma surface treatment method spraying excited plasma treatment gas on the

processed material surface arranged to an opposite hand the A electrode side of B electrode is provided.

[0008]The above-mentioned plasma surface treatment method, wherein A electrode has a supply function of plasma treatment gas is provided.

[0009]A plasma surface treatment method of one of the above more preferably characterized by impressing bias voltage between B electrode and a processed material is provided.

[0010]In general a voltage applying device for generating glow discharge plasma between a counterelectrode which comprises an A electrode which has - gas permeation hole, and a B electrode, and counters by a fixed interval, and - counterelectrode, and - plasma treatment gas under atmospheric pressure, A gas supply device for supplying so that it may blow off from the A electrode side on the outside of B electrode through a gas permeation hole provided in A electrode and B electrode, respectively, and a plasma surface treatment device characterized by a thing constituted even if small, \*\* et al., are provided.

[0011]The above-mentioned plasma surface treatment device, wherein A electrode has a supply function of plasma treatment gas is provided.

[0012]A plasma surface treatment device of one of the above having more preferably a function in which bias voltage can be impressed between B electrode and a processed material is provided.

[0013]

[Embodiment of the Invention]In general plasma treatment gas, impressing voltage between the counterelectrodes which this invention comprises A electrode and B electrode which have a gas permeation hole, and counter by a fixed interval under atmospheric pressure, It supplies so that it may blow off from the A electrode side on the outside of B electrode through the gas permeation hole provided in A electrode and B electrode, respectively, By passing the discharge space formed between counterelectrodes in plasma treatment gas, plasma excitation is carried out and it makes to spray the excited plasma treatment gas on the processed material surface arranged to the opposite hand the A electrode side of B electrode into a main point. By doing in this way, a large number blow off, there is no problem that a torch must be put in order and used or processing speed must be stopped low, and moreover it is not influenced by the shape of a processed material, but the thing of a bulky potato or complicated shape can be processed. This invention is explained in detail below.

[0014]In this invention, the shape in particular of the processed material in which plasma discharge processing is possible is not limited. The raw material in particular

may not be limited, either, for example, you may be resin, metal, paper, cloth, non-\*\*\*\*, etc. As resin, thermoplastics, thermosetting plastic, a reacting cure thing, etc. are mentioned among these. As an example of resin, polyolefin system resin, such as polyethylene and polypropylene, Polyamide system resin, such as polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, nylon 6, and Nylon 12, polystyrene, a polyvinyl chloride, polycarbonate, polyacrylonitrile, polyimide, and polytetrafluoroethylene are mentioned. It may compound with raw materials other than the thing compounded even if it blended two or more resin, or resin.

[0015]The gas for the plasma surface treatment used by this invention is used for the purpose of generating of plasma, and surface processing. And as gas for mainly generating plasma, rare gas, nitrogen gas, or air is mentioned. And the above mentioned most desirable gas is helium of rare gas, and it can also use argon conveniently.

[0016]The raw gas added to the above-mentioned plasma generating gas on the other hand in order to raise a treatment effect is suitably chosen according to the purpose of a surface treatment. For example, in order to give water repellence to the processed material surface. Ethylene fluoride sequence hydrocarbon compounds, such as 4 fluoridation ethylene and 6 fluoridation propylene, The organic compound which has functional groups, such as fluorination hydrocarbon-of-methane-series compounds, such as 4 fluoridation methane and 6 fluoridation ethane, chain hydrocarbon with the side chain containing a fluorine atom, or fluorination aromatic hydrocarbon, can be used.

[0017]In giving hydrophilic nature to the processed material surface, it chooses the gas of the organic compound which can make the layer which has functional groups, such as a carbonyl group, a carboxyl group, hydroxyl, and an amino group, form in the surface as raw gas, and its steam. More specifically Alkane system compounds, such as methane, ethane, and propane, Alkene series compounds, such as ethylene, propylene, and a butene, pentadiene, Alkyne system compounds, such as alkadiene system compounds, such as butanediene, acetylene, and methylacetylene, Aromatic hydrocarbon system compounds, such as benzene, toluene, and naphthalene, cyclopropane, Cycloalkene system compounds, such as cycloalkane series compounds, such as a cyclohexene, cyclopentene, and a cyclohexene, Amino compounds, such as aldehyde system compounds, such as ketone system compounds, such as alcohol system compounds, such as methanol and ethanol, acetone, and methyl ethyl ketone, methanal, and ethanal, trimethylamine, and dimethylamine, etc. are mentioned. Inorganic gas, such as oxygen gas, nitrogen-oxides gas, sulfur oxide



gas, hydrogen gas, ammonia, and a steam, may be used as other raw gas.

[0018]Metal oxide thin films, such as SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and ZnO, can be made to form in the processed material surface as raw gas by using the metal-hydride of metal, such as Si, Ti, Sn, and Zn, a metal-halogenated compound, metal alcoholate, etc. The processed material in which such a metallic oxide was formed has the feature of having gas barrier nature, optical functionality, conductivity, etc.

[0019]The compound used as the above-mentioned raw gas may be used independently, and may use two or more sorts together depending on the purpose. Although the mixing ratio in the case of mixing and using the gas for generating the above-mentioned raw gas and plasma is suitably determined by the kind of the gas and raw gas for generating the plasma to be used, Since generating of uniform discharge plasma will become difficult even if it carries out the seal of approval of the volts alternating current if the concentration of raw gas exceeds 10 volume %, 0.01 – 10 volume % is preferred, and is 0.01 to 5 volume % more preferably.

[0020]Next, the plasma surface treatment method and device of this invention are explained more to details, referring to drawings. Drawing 1, drawing 2, and drawing 3 are the type section figures showing one embodiment of the plasma surface treatment device of this invention. In the embodiment shown in drawing 1, the counterelectrode is constituted by arranging the A electrode 2 and the B electrode 3 which counters by a fixed interval by having the A electrode 2 in which the plasma surface treatment device 1 has a gas permeation hole, and a gas permeation hole. The A electrode 2 is approached, the gas supply machine 4 which has a gas spit hole of a large number arranged uniformly is arranged, and the plasma treatment gas for a plasma surface treatment is introduced after this. The example of the gas blow-off side of said gas supply machine 4 was shown in drawing 4. The shape of a spit hole and arrangement will not be limited especially if gas can be blown off and done uniformly, for example, many circular holes can be arranged like drawing 4 (a) in the minimum case, or they can arrange two or more slit shape gas spit holes where width is narrow so that it may be illustrated by drawing 4 (c) and drawing 4 (d). A gas blow-off side may comprise a wire gauze so that it may be illustrated by drawing 4 (b), and it may comprise a porous body and a fiber aggregate. There is no restriction in particular in the shape of these spit holes, and it is suitably chosen according to terms and conditions, such as the amount of blow off of gas, distance with A electrode, an interval of A electrode and B electrode, and shape of these electrodes. It is not limited especially although the case where the blow-off range of gas was a rectangle was shown here. And the plasma treatment gas which is near the B electrode, and passed through and carried out

plasma excitation of the discharge space formed between counterelectrodes by arranging a processed material to an opposite hand to A electrode is sprayed on the processed material surface, The active species in the gas by which plasma excitation was carried out acts on the surface of a processed material, and processing is made.

[0021]The thing of the same structure as the gas blow-off side of said gas supply machine 4 illustrated to drawing 4 can be used for the shape of A electrode which constitutes a counterelectrode, and B electrode. However, as a lot of gas supplied from the gas supply device as possible can arrive at the processed material surface, what has thickness thin as much as possible is preferred from moreover the supply efficiency of electric power being high, and the electrode of the shape of a wire gauze as shown in drawing 4 (b) is the optimal. especially if the construction material of A electrode and B electrode is an electrical conducting material, it will not be limited, but alloys, such as stainless steel system steel, brass, carbon steel, and super-steel, copper, aluminum, etc. are mentioned -- these -- a simple substance -- or it can be used, combining suitably. What covered the surface of the charge of a nonconductive material with the electrical conducting material can be used. A electrode and B electrode -- as for at least one side of the field which counters mutually, being covered with the solid dielectric is desirable. As construction material of a solid dielectric, things, such as glass, ceramics, and a heat-resistant plastic, can be illustrated. As encased type voice of an electrode surface, formation of the metallic-oxide tunic by oxidizing the surface of metal of an electrode is also preferred.

[0022]Subsequently, the embodiment shown in drawing 2 shows the gestalt the A electrode 2 has a gestalt and a supply function of said plasma treatment gas. By considering it as such a gestalt, it becomes unnecessary to devise the electric insulation needed when a gas supply device and A electrode are installed independently, a device can be simplified, and it is desirable. Each same-shaped thing can adopt the shape of the gas spit hole established in A electrode in this case (gas supply device) with having illustrated to drawing 4. Although the same thing is employable with the shape of B electrode in this case having been shown in drawing 4, the electrode of the shape of a wire gauze as shown in drawing 4 (b) is the optimal.

[0023]The embodiment shown in drawing 3 can impress bias voltage now between B electrode and a processed material. While an electric field comes to arise to the space near the processed material, and the ionic species of A electrode and the plasma treatment gas by which plasma excitation was carried out by B inter-electrode are accelerated and becoming easy to arrive at the processed material surface by having such composition, since the effect of improving a surface state becomes large, it is

desirable. In this case, a voltage seal-off-approval power supply must be connected to A electrode, and B electrode must be grounded. The shape of A electrode, B electrode, and the gas blow-off side of the gas supply machine 4 is the same in having described the embodiment described using drawing 1.

[0024]As voltage supplied from the voltage impressing power supply 4, the high-frequency ac voltage or the arbitrary wave-like pulse voltage of a sin waveform are used. Although the waveform in particular of pulse voltage is not limited, an impulse type, a square wave, or the thing that modulated these is illustrated. the piece a repetition of positive/negative may be sufficient as whose polarity of pulse voltage and which carries out and carries out the seal of approval of the voltage to the positive or negative one of polarity side -- a wavelike waveform may be sufficient. As for the frequency of the voltage for generating plasma in this invention, although limitation in particular is not carried out, 1 kHz - 100 MHz are preferred. A direct current may be superimposed and used for said high-frequency ac voltage and pulse voltage. As an example of the frequency of high-frequency ac voltage, the 13.56-MHz thing used well industrially can be used. Although generating of plasma is made by impressing voltage to an electrode, since it changes with the construction material of A electrode to be used and B electrode, shape, sizes, etc., suitable voltage intensity can be suitably selected in consideration of these. If voltage intensity is too low, plasma cannot be generated, and on the contrary, if voltage intensity is too high, plasma will shift to arc discharge.

[0025]Although the counterelectrode which A electrode and B electrode constitute explained by the above explanation as what has a parallel plate type supposing the case where the treated surface of a processed material is a flat surface, When a treated surface is a curved surface, it is also possible to also make shape of a counterelectrode into a cylinder opposite monotonous type, a ball opposite monotonous type, a hyperboloid opposite monotonous type, coaxial-circles telescopic structure, etc. in consideration of the curved surface shape.

[0026]

[Example]Below, this invention is explained more to details using an example.

[0027][Example 1] Here, the plasma surface treatment device which showed the outline in Drawing 2 was used. As an A electrode which has a plasma gas supply function, the thing made from aluminum which has the opposed face shape [ in general be / the same as that of drawing 4 (a) / it ] to B electrode was used. The shape of the opposed face to B electrode of A electrode is 60 mm by 30 mm, and, specifically, a gas spit hole 1 mm in diameter is installed at intervals of [ 72 ] about 4 mm. On the other

hand, as a B electrode, from A electrode, the wire gauze made from stainless steel (58.3% of 0.25 mm of aperture size [ of 0.89 mm ]-wire-sizes-numerical aperture) was separated 1 mm, and was installed. From B electrode, the polyethylene terephthalate board (it abbreviates to a PET board below) with a thickness of 1 mm which is a processed material was separated 1 mm, and has been arranged. The PET board which is a processed material is movable with constant speed, maintaining the always same interval as B electrode with a conveyance drive. Changing processing speed according to the operation shown below, using such a device, as shown in the 1st table on the surface of the PET board, hydrophilization treatment was performed and the angle of contact over the water of the PET sheet surface after processing was measured. A result is shown in the 1st table.

<Operation> First, the processed material conveyance drive was worked and the PET board was continuously moved with predetermined movement speed. Next, supplying helium at the rate of flow of 5000 ml/min as gas for a plasma surface treatment from the gas spit hole of A electrode. From the power supply, 13.56-MHz high frequency was impressed between A electrode and said B electrode, the plasma region was formed between counterelectrodes, and the surface treatment of the surface of said PET board was carried out continuously.

[0028]

[Table 1]

シートの移動速度 (m/min)	プラズマ領域中での 滞留時間 (sec)	接触角 (degree)
0.06	30	17
0.12	15	17
0.6	3	43
処理無し	—	75

[0029]Even if it changes the movement speed of a PET board, compared with what has nothing processing, the angle of contact is all small, and it is clearer than Table 1 that hydrophilization of the PET sheet surface was carried out continuously. When processing spots were investigated about the PET board after processing, there is no variation in the treatment effect by a place, and it has checked that very uniform processing could be performed.

[0030][Example 2] Here, the plasma surface treatment device which showed the outline in Drawing 3 was used. As a gas supply device, the thing made from Teflon (registered trademark) which has gas blow-off face shape [ in general be / the same as that of Drawing 4 (a) / it ] was used. The gas blow-off side of a gas supply device is

60 mm by 30 mm, and, specifically, a gas spit hole 1 mm in diameter is installed at intervals of [ 72 ] about 4 mm. It countered directly under the gas supply device at intervals of 1 mm, and A electrode and B electrode were installed in it. As said A electrode and a B electrode, the wire gauze made from stainless steel (58.3% of 0.25 mm of aperture size [ of 0.89 mm ]-wire-sizes-numerical aperture) was used. The bias electrode 7 which carried out the seal of approval of the bias voltage of DC-80V was stuck to the PET board with a thickness of 1 mm which is a processed material. The PET board which is a processed material is movable with constant speed, maintaining the always same interval as B electrode with a conveyance drive. Changing processing speed according to the operation shown below, using such a device, as shown in the 2nd table on the surface of the 1-mm-thick PET board, hydrophilization treatment was performed and the angle of contact of the PET sheet surface after processing was measured. A result is shown in the 2nd table.

<Operation> First, the processed material conveyance drive was worked and the PET board was continuously moved with predetermined movement speed. Next, supplying helium at the rate of flow of 5000 ml/min as gas for a plasma surface treatment from the gas spit hole of a gas supply device. From the power supply, 13.56-MHz high frequency was impressed between A electrode and B electrode, the plasma region was formed between counterelectrodes, and the surface treatment of the surface of said PET board was carried out continuously.

[0031]

[Table 2]

シートの移動速度 (m/min)	プラズマ領域中での 滞留時間 (sec)	接触角 (degree)
0.06	30	17
0.12	15	17
0.6	3	29
1.2	1.5	40
処理無し	—	75

[0032] Even if it changes the movement speed of a sheet, compared with what has nothing processing, the angle of contact is all small, and it is clearer than Table 2 that hydrophilization of the PET sheet surface was carried out continuously. It is clear that the same treatment effect is acquired more for a short time as compared with Example 1. When processing spots were investigated about the film after processing, there is no variation in the treatment effect by a place, and it has checked that very uniform processing could be performed.

[0033]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, the plasma surface treatment method which can perform efficiently surface treatment of the base material surface which has a bulky and large area, and coating by the pressure near atmospheric pressure, and the device for it are provided. It can be said that they are useful when the plasma surface treatment method and device of this invention form the thin film of various character on the surface of a processed material, and they are size the place benefited to industry.